

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-223852

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl. C04B 24/26  
C08F290/06  
C08L 57/00  
// C04B103:40

(21)Application number : 06-101099

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 16.05.1994

(72)Inventor : YAMATO FUJIO  
FUJITA SHUICHI  
YADOKORO YOSHIAKI  
KITAGAWA KAZUE  
SATO HARUYUKI

(30)Priority

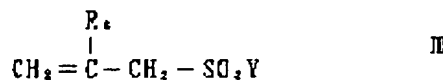
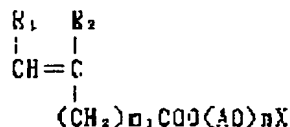
Priority number : 05313203    Priority date : 14.12.1993    Priority country : JP

## (54) CONCRETE ADMIXTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a concrete admixture providing excellent slump retaining properties for many hours, comprising a copolymer of a specific polyalkylene glycol monoester-based monomer and an unsaturated organic acid-based monomer as an essential component.

CONSTITUTION: (A) A monomer of formula I (R1 and R2 each is H or methyl; m1 is 0-2; AO is a 2-3C oxyalkylene; (n) is 110-300; X is H or a 1-3C alkyl) is copolymerized with (B) one or more monomers (e.g., acrylic acid or allylsulfonic acid) selected from compounds of formula II and formula III [R3 to R5 each is H, methyl, (CH2)m2 or COOM2; R6 is H or methyl; M1, M2 and Y each is H, an alkali metal, an alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium or a substituted alkylammonium; m2 is 0-2]. The prepared copolymer is contained as an essential component to produce a concrete admixture. Methoxypolyethylene glycol may be cited as the concrete example of the monomer of formula I.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than



the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2774445

[Date of registration] 24.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-223852

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 24/26		E		
		A		
		H		
C08F290/06	MRS			
C08L 57/00	LMH			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-101099
(22) 出願日	平成6年(1994)5月16日
(31) 優先権主張番号	特願平5-313203
(32) 優先日	平5(1993)12月14日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者	倭 富士桜 和歌山県和歌山市江南129-4
(72) 発明者	藤田 修一 和歌山県和歌山市北島287-20
(72) 発明者	谷所 美明 和歌山県和歌山市津秦133-8
(72) 発明者	北川 和重 和歌山県和歌山市栗427-1
(72) 発明者	佐藤 治之 和歌山県和歌山市西浜1130
(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

(57) 【要約】

【構成】 炭素数2~3のオキシアルキレン基 110~300モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体(a)とアクリル酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体及びアリルスルホン酸系単量体の中から選ばれた1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

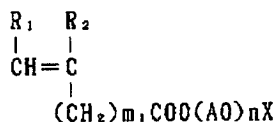
【効果】 長時間にわたりスランプの変化が少ないことから、コンクリートの品質管理が容易となる。

## 【特許請求の範囲】

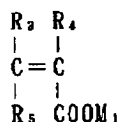
【請求項1】 下記の一般式(A) で表される単量体(a) と下記の一般式(B)及び(C) で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b) とを重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

## 【化1】

## 一般式(A)



## 一般式(B)



(式中、 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_2} COOM_2$

$R_6$  : 水素、メチル基

$M_1, M_2, Y$  : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムまたは置換アルキルアンモニウム

$m_2$  : 0～2の整数

を表す。)

【請求項2】 共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)の反応単位が、単量体(a)/単量体(b) = 0.1/100～100/100(モル比)である請求項1記載のコンクリート混和剤。

【請求項3】 共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)の反応単位が、単量体(a)/単量体(b) = 0.1/100～10/100(モル比)である請求項2記載のコンクリート混和剤。

【請求項4】 共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)の反応単位が、単量体(a)/単量体(b) = 10/100～100/100(モル比)である請求項2記載のコンクリート混和剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はコンクリート混和剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物の流動性及び流動性の保持性に優れた効果を発現するコンクリート混和剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】コンクリート混和剤の中で、流動性効果の大きい代表的なものに、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(以下ナフタレン系と称す)、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(以下メラミン系と称す)、ポリカルボン酸塩(以下ポリカルボン酸

(式中、 $R_1, R_2$  : 水素、メチル基

$m_1$  : 0～2の整数

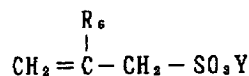
AO : 炭素数2～3のオキシアルキレン基

$n$  : 110～300の整数

X : 水素または炭素数1～3のアルキル基を表す。)

## 【化2】

## 一般式(C)



系と称す)等の高性能減水剤と呼ばれているものがある。

【0003】これらの混和剤はそれぞれ優れた機能もある反面、問題点を有している。例えば、ナフタレン系やメラミン系は硬化特性に優れたものの流動保持性(スランプロスと称す)に問題点を有し、ポリカルボン酸系は硬化遅延が大きいという問題点を抱えている。

【0004】近年、優れた流動性を発現するポリカルボン酸系の開発により、低添加量で分散性を得ることが可能となり、硬化遅延が改善されつつある。例えば、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び/又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物類(特公昭59-18338、特公平2-78978、特公平2-7898、特公平2-7901、特公平2-11542、特開平3-75252、特開昭59-162163)等の水溶性ビニル共重合体が挙げられる。

【0005】しかしながらこれらのアルキレン鎖を持つポリカルボン酸系においてもスランプロスについては解決されておらず、コンクリートの製造から輸送・打設間の品質管理に苦慮しているのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来、オキシアルキレン基を有する水溶性ビニル共重合体の優れた分散機構はオキシアルキレン鎖のグラフト構造が立体障害となり粒子の付着を抑制する分散機構と推察されている。

【0007】しかし、このオキシアルキレン基は公知の特許(前述の共重合物特許)によるとエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドのモル数が2～100モルと限定されている。さらに実施例においてはエチレンオキシドの23モル付加が上限(特公昭59-188338)であり、付加モル数の大きいものについては何ら言及されてい

20

30

40

50



## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、オキシアルキレン基の鎖長について種々検討した結果、ある特定領域の高鎖長（付加モル数＝110～300）範囲において、分散性が低下することなく、スランプロスが飛躍的に改善されることを見出し、本発明の改良された水溶性ビニル共重合体を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記の一般式(A)で表される単量体(a)と下記の一般式(B)及び(C)で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤に関する。

## 【0010】

## 【化3】

## 一般式(B)



【0013】(式中、 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_2} COOM_2$

$R_5$  : 水素、メチル基

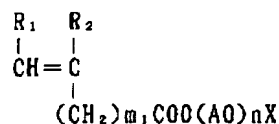
$M_1, M_2, Y$  : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムまたは置換アルキルアンモニウム

$m_2$  : 0～2の整数

を表す。)本発明を分散機構から考察すれば、オキシアルキレン基の鎖長を長くすることによって、セメントの水和反応に取り込まれるまでの時間が長くなり、分散性が低下することなく、スランブが持続するものと推察される。

【0014】本発明の共重合体において、一般式(A)で表される単量体(a)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物やアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が用いられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が110～300であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物についてはランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が110未満の場合はスランブ保持性に劣り、300を越えると重合性が低下するばかりではなく分散性も低下する。

## 一般式(A)



【0011】(式中、 $R_1, R_2$  : 水素、メチル基

$m_1$  : 0～2の整数

AO : 炭素数2～3のオキシアルキレン基

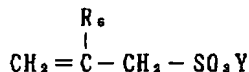
$n$  : 110～300の整数

X : 水素または炭素数1～3のアルキル基を表す。)

## 【0012】

## 【化4】

## 一般式(C)



【0015】また、一般式(B)で表される化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩が挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸系単量体としては、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩が使用される。

【0016】また、一般式(C)で表される化合物としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩が使用される。

【0017】本発明の共重合体を構成する単量体(a)と単量体(b)の反応単位は、単量体(a)/単量体(b)＝0.1/100～100/100(モル比)の範囲が適当である。単量体(a)/単量体(b)＝0.1/100～10/100(モル比)の範囲がスランブ保持性に優れ、特に単量体(a)/単量体(b)＝10/100～100/100(モル比)の範囲においては流動性の低下が殆どなく、スランブ保持性に極めて優れる。上記のモル比が0.1/100よりも小さい場合はスランブ保持性が低下傾向になり、100/100よりも大きくなると共重合性が低下して好ましくない。

【0018】本発明の共重合体の製造法は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭59-162163、特公平2-11542、特公平2-7901、特公平2-7897等の溶媒重合法が挙げられる。

【0019】溶媒重合法において用いる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取

扱と反応設備から考慮すると水および1～4級アルコールが好ましい。

【0020】水系の重合開始剤としては、アンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の開始剤が使用される。水系以外の溶剤重合にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が重合開始剤として使用される。

【0021】また、重合開始剤と併用して、促進剤として亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノールやアミン化合物を使用することも可能であり、これら重合開始剤あるいは促進剤を適宜選択して用いることができる。

【0022】本発明の共重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸換算)は3,000～1,000,000の範囲が良く、5,000～100,000がより好ましい。分子量が大きすぎると分散性が低下し、また分子量が小さすぎるとスランプ保持性が低下傾向を示す。

【0023】さらに本発明における共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体と反応させてもよい。例えば、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0024】本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量はセメントに対して固形分で0.02～1.0重量%が好ましく、0.05～0.5重量%がより好ましい。

【0025】なお、本発明のコンクリート混和剤は公知の添加剤(材)と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。

【0026】さらに、本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリート等に添加するものであり、その内容について限定されるものではない。

【0027】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の例における%は、重量%である。

【0028】また、実施例中で示す縮合物あるいは共重合体の平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算による分子量から求めたものである。

【0029】本発明の重合に使用した単量体(a)の内容と記号を以下に示す。但し、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表す。

【0030】A-1:メタノールEO/メタクリル酸モノエステル(EO付加モル数=115)

A-2:メタノールEO/アクリル酸モノエステル(EO付加モル数=220)

A-3:メタノールEO/メタクリル酸モノエステル(EO付加モル数=280)

A-4:アクリル酸EO付加物(EO付加モル数=130)

A-5:アクリル酸PO/EOブロック付加物(PO付加モル数=10・EO付加モル数=135)

A-6:アクリル酸EO/POブロック付加物(EO付加モル数=135・PO付加モル数=5)

A-7:メタノールEO/メタクリル酸モノエステル(EO付加モル数=23)(比較)

10 A-8:メタノールEO/メタクリル酸モノエステル(EO付加モル数=100)(比較)

A-9:メタノールEO/メタクリル酸モノエステル(EO付加モル数=350)(比較)。

【0031】以下に共重合体の製造例を示す。

製造例1(混和剤の記号C-1)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.09モルとアクリル酸1モル(モル比=9/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール4gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量22,000の共重合体を得た。

【0032】製造例2(混和剤の記号C-2)

30 攪拌機付き反応容器に水8モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-2 0.05モルとメタクリル酸1モル(モル比=5/100)、水8.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素9gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量85,000の共重合体を得た。

【0033】製造例3(混和剤の記号C-3)

40 攪拌機付き反応容器に水5モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで昇温した。A-3 0.002モルとマレイン酸モノナトリウム塩1モル(モル比=0.2/100)、90℃温水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成後95℃で35%過酸化水素9gを1時間

かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量12,000の共重合体を得た。

【0034】製造例4(混和剤の記号C-4)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-4 0.01モルとアクリル酸0.9モルとメタリルスルホン酸ナトリウム0.1モル(モル比=1/90/10)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール4gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モルを加えて中和、分子量7,200の共重合体を得た。

【0035】製造例5(混和剤の記号C-5)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-5 0.01モルとメタクリル酸1モル(モル比=1/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール1gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素5gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量105,000の共重合体を得た。

【0036】製造例6(混和剤の記号C-6)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-6 0.01モルとアクリル酸ナトリウム1モル(モル比=1/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール2gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素9gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量77,000の共重合体を得た。

【0037】製造例7(混和剤の記号C-7)

攪拌機付き反応容器に水27モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-2 0.045モルとアクリル酸0.3モル(モル比=15/100)、水10モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.003モル、及び2-メルカプトエタノール1.2gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下す

る。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.009モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素4gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.21モルを加えて中和、分子量51,000の共重合体を得た。

【0038】製造例8(混和剤の記号C-8)

攪拌機付き反応容器に水23モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.08モルとアクリル酸0.2モル(モル比=40/100)、水12モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.002モル、及び2-メルカプトエタノール0.6gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.006モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素3gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.14モルを加えて中和、分子量56,000の共重合体を得た。

【0039】製造例9(混和剤の記号C-9)

攪拌機付き反応容器に水18モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.06モルとアクリル酸0.1モル(モル比=60/100)、水8モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.001モル、及び2-メルカプトエタノール0.3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.003モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素2gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを加えて中和、分子量45,000の共重合体を得た。

【0040】製造例10(混和剤の記号C-10)

攪拌機付き反応容器に水30モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.1モルとアクリル酸0.1モル(モル比=100/100)、水13モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.001モル、及び2-メルカプトエタノール0.3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.003モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素2gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを加えて中和、分子量72,000の共重合体を得た。

【0041】製造例11(混和剤の記号C-11)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-7 0.1モルとアクリル酸1モル(モル比=10/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム

水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール4gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量11,000の共重合体を得た。

#### 【0042】製造例12(混和剤の記号C-12)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8 0.05モルとアクリル酸1モル(モル比=5/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量31,000の共重合体を得た。

#### 【0043】製造例13(混和剤の記号C-13)

攪拌機付き反応容器に水5モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで昇温した。A-9 0.005モルとアクリル酸1モル(モル比=0.5/100)、75℃温水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成後95℃で35%過酸化水素9gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.7モルを加えて中和、分子量25,000の共重合体を得た。

【0044】共重合体の比較重合物の他に、実施例に使用した比較混和剤の内容と記号を以下に示す。

混和剤の記号NS：ナフタレン系混和剤(マイテイ150；花王(株)製)

混和剤の記号MS：メラミン系混和剤(マイテイ150V-2；花王(株)製)。

#### 【0045】コンクリート混和剤としての評価

コンクリートの配合条件を表1に示す。

#### 【0046】

#### 【表1】

#### コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		C	W	S	G
37.0	34.0	418	155	620	1220

**使用材料**

W : 水道水

C : 中央普通ポルトランドセメント  
比重=3.16

S : 紀の川産川砂 比重=2.60

G : 宝塚産碎石 比重=2.63

s/a : 砂/砂+砂利(容積率)

【0047】コンクリートの製造は、表1に示すコンクリート配合により、材料と混和剤を傾胴ミキサーで25rpm×3分間混練りして調整した。流動性(スランプ値)を測定後、さらに4rpmで60分間回転させ、90分までのスランプ値(cm)を測定した。また、初期スランプ値が20±1cmになるように本発明及び比較混和剤の添加量で調整した。スランプ値はJIS-A1101法により測定した。測定結果を表2に示す。

#### 【0048】

#### 【表2】

区分	混和剤記号	添加量*1 (%)	スランプ値 (cm)		
			直 後	60分後	90分後
本 発 明 品	C-1	0.16	20.5	19.3	16.5
	C-2	0.17	20.2	18.8	17.2
	C-3	0.20	20.7	18.9	15.9
	C-4	0.16	20.6	19.1	18.8
	C-5	0.17	20.3	19.3	18.3
	C-6	0.18	20.5	19.5	18.0
	C-7	0.25	20.5	20.5	20.0
	C-8	0.27	20.5	21.5	20.5
	C-9	0.29	20.0	21.5	21.5
	C-10	0.33	20.0	22.0	21.5
比 較 品	C-11	0.22	20.7	15.8	10.8
	C-12	0.25	20.7	16.5	12.5
	C-13	0.45	20.0	13.5	11.4
	NS	0.55	20.3	10.3	6.3
	MS	0.61	20.4	10.8	7.8

\* 1 : セメントに対する固形分換算

### 【0049】評価結果

表 2 で明らかなように、本発明混和剤は比較品に比べて流動性に優れ、スランプの低下が少ない。本発明によるコンクリート混和剤をセメント組成物に添加すれば、長時間にわたりスランプの変化が少ないことから、コンクリートの品質管理が容易となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C O 4 B 103:40

